

09/898,885

# WEST Search History

DATE: Tuesday, September 17, 2002

<u>Set Name</u> side by side	<u>Query</u>	<u>Hit Count</u>	<u>Set Name</u> result set
<i>DB=USPT,PGPB,JPAB,EPAB,DWPI,TDBD; PLUR=YES; OP=OR</i>			
L7	L6 same l5	24	L7
L6	azide or azides	34410	L6
L5	L4 same l3	13158	L5
L4	cyanine or cyanines	16430	L4
L3	dye or dyes	312380	L3
<i>DB=USPT; PLUR=YES; OP=OR</i>			
L2	3887379.pn.	1	L2
L1	3877379.pn.	1	L1

END OF SEARCH HISTORY

WEST



Generate Collection

Print

L7: Entry 23 of 24

File: DWPI

Jul 2, 1999

DERWENT-ACC-NO: 1999-433836

DERWENT-WEEK: 199942

COPYRIGHT 2002 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Negative type photosensitive composition for lithographic plates etc. - contains polymer with phenolic groups and the azide of a cyanine dye

PATENT-ASSIGNEE: MITSUBISHI CHEM CORP (MITU)

PRIORITY-DATA: 1997JP-0347639 (December 17, 1997)

## PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 11174672 A	July 2, 1999		018	G03F007/008

## APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DATE	APPL-NO	DESCRIPTOR
JP11174672A	December 17, 1997	1997JP-0347639	

INT-CL (IPC): C09 B 23/00; G03 F 7/008; G03 F 7/038

ABSTRACTED-PUB-NO: JP11174672A

## BASIC-ABSTRACT:

Negative type photosensitive composition comprises (i) an alkali-soluble organic high-polymeric material, having phenolic hydroxy groups and (ii) the azide of a cyanine dye, having absorbing ability for near-infra-red rays.

USE - The composition has high sensitivity for the near infra-red region and is suitable for photosensitive lithographic plate, proofing material, printed circuit board, etching resist for gravure printing etc. and direct plate making utilizing diode laser or YAG laser.

ADVANTAGE - The composition has high sensitivity for near-infra-red region, to give high contrast image, to give sufficient thickness of exposed region.

ABSTRACTED-PUB-NO: JP11174672A

## EQUIVALENT-ABSTRACTS:

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

DERWENT-CLASS: A89 E23 G06 L03 P84 V04

CPI-CODES: A12-L02B1; A12-W07B; E25-B03; G05-A01; G06-D05; L04-C06B;

EPI-CODES: V04-R01A1;

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-174672

(43)公開日 平成11年(1999)7月2日

(51)Int.Cl. <sup>4</sup>	識別記号	F I	
G 0 3 F 7/008		G 0 3 F 7/008	
C 0 9 B 23/00		C 0 9 B 23/00	H
			E
G 0 3 F 7/038	5 0 5	G 0 3 F 7/038	5 0 5
審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 18 頁)			

(21)出願番号	特願平9-347639	(71)出願人	000005968 三菱化学株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
(22)出願日	平成9年(1997)12月17日	(72)発明者	浦野 年由 神奈川県横浜市青葉区鵜志田町1000番地 三菱化学株式会社横浜総合研究所内
		(72)発明者	山岡 亜夫 千葉県船橋市本中山3丁目22-7
		(74)代理人	弁理士 長谷川 暁司

(54)【発明の名称】 ネガ型感光性組成物

(57)【要約】

【課題】 近赤外線領域に対して、露光部と非露光部とのコントラストに優れ、画像部の残膜率が十分なネガ型感光性組成物を提供する。

【解決手段】 フェノール性水酸基を有するアルカリ可溶性有機高分子物質及び近赤外線吸収能を有するシアニン系色素のアジド化物を含有してなるネガ型感光性組成物。

1

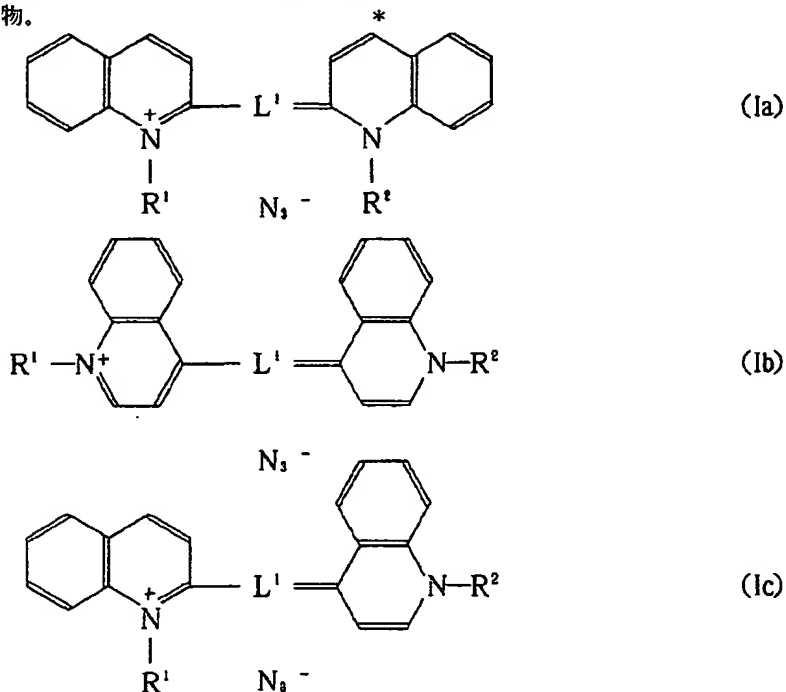
2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 フェノール性水酸基を有するアルカリ可溶性有機高分子物質及び近赤外線吸収能を有するシアニン系色素のアジド化物を含有してなることを特徴とするネガ型感光性組成物。

\*【請求項2】 シアニン系色素が、下記一般式(Ia)、(Ib)、又は(Ic)で表されるキノリン系色素である請求項1に記載のネガ型感光性組成物。

【化1】



〔式(Ia)、(Ib)、及び(Ic)中、 $R^1$  及び  $R^2$  は各々独立して、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアルケニル基、置換基を有していてもよいアルキニル基、又は置換基を有していてもよいフェニル基を示し、 $L^1$  は置換基を有していてもよいトリ、

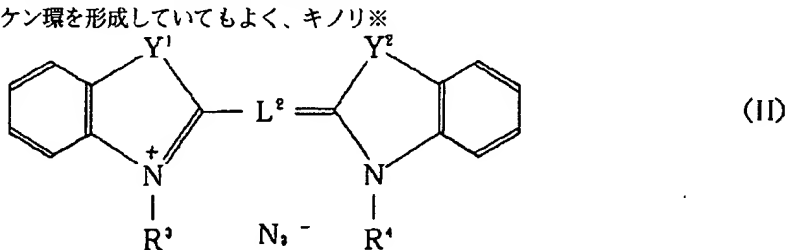
ペンタ、又はヘプタメチン基を示し、該ペンタ又はヘプタメチン基上の2つの置換基が互いに連結して炭素数5

～7のシクロアルケン環を形成していてもよく、キノリ※

※ン環は置換基を有していてもよく、その場合、隣接する2つの置換基が互いに連結して縮合ベンゼン環を形成していてもよい。〕

【請求項3】 シアニン系色素が、下記一般式(II)で表されるインドール系又はベンゾチアゾール系色素である請求項1に記載のネガ型感光性組成物。

【化2】

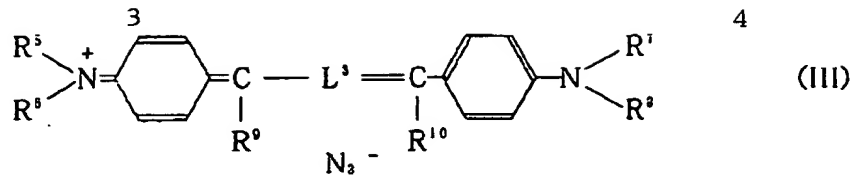


〔式(II)中、 $Y^1$  及び  $Y^2$  は各々独立して、ジアルキルメチレン基又は硫黄原子を示し、 $R^3$  及び  $R^4$  は各々独立して、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアルケニル基、置換基を有していてもよいアルキニル基、又は置換基を有していてもよいフェニル基を示し、 $L^2$  は置換基を有していてもよいトリ、ペンタ、又はヘプタメチン基を示し、該ペンタ又はヘプタメチン基上の2つの置換基が互いに連結して炭素★

★数5～7のシクロアルケン環を形成していてもよく、縮合ベンゼン環は置換基を有していてもよく、その場合、隣接する2つの置換基が互いに連結して縮合ベンゼン環を形成していてもよい。〕

【請求項4】 シアニン系色素が、下記一般式(III)で表されるイミノシクロヘキサジエン系色素である請求項1に記載のネガ型感光性組成物。

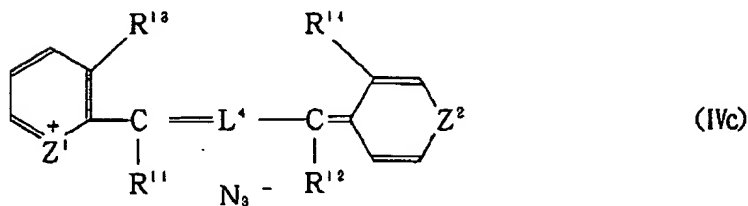
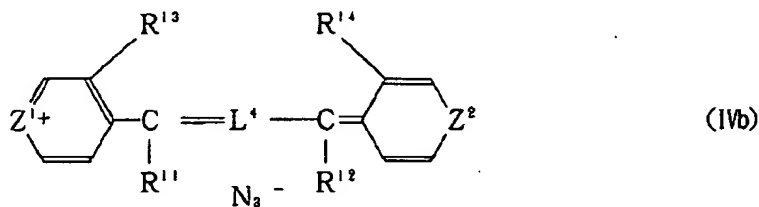
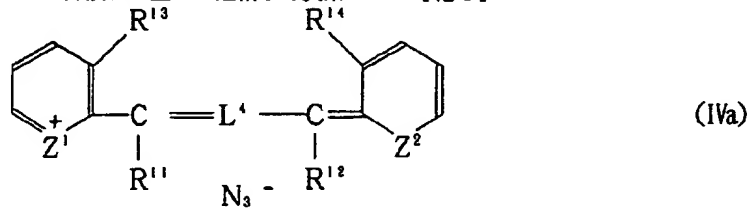
【化3】



〔式(III)中、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、及び $R^8$ は各々独立して、アルキル基を示し、 $R^9$ 及び $R^{10}$ は各々独立して、置換基を有していてもよいアリール基、フリル基、又はチエニル基を示し、 $L^3$ は置換基を有していてもよいモノ、トリ、又はペンタメチン基を示し、該トリ又はペンタメチン基上の2つの置換基が互いに連結して炭素\*

〕数5～7のシクロアルケン環を形成していてもよい。〕  
 【請求項5】シアニン系色素が、下記一般式(IVa)、(IVa)、又は(IVc)で表されるピリリウム系又はチアピリリウム系色素である請求項1に記載のネガ型感光性組成物。

【化4】



〔式(IVa)、(IVa)、及び(IVc)中、 $Y^3$ 及び $Y^4$ は各々独立して、酸素原子又は硫黄原子を示し、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、及び $R^{14}$ は各々独立して、水素原子又はアルキル基、又は、 $R^{11}$ と $R^{13}$ 、及び $R^{12}$ と $R^{14}$ が互いに連結して炭素数5又は6のシクロアルケン環を形成していてもよく、 $L^4$ は置換基を有していてもよいモノ、トリ、又はペンタメチン基を示し、該トリ又はペンタメチン基上の2つの置換基が互いに連結して炭素数5～7のシクロアルケン環を形成していてもよく、ピリリウム環及びチアピリリウム環は置換基を有していてもよく、その場合、隣接する2つの置換基が互いに連結して縮合ベンゼン環を形成していてもよい。〕

【請求項6】アルカリ可溶性有機高分子物質が、ノボラック樹脂、レゾール樹脂、及びポリビニルフェノール樹脂からなる群より選ばれた少なくとも一種の樹脂である請求項1乃至5のいずれかに記載のネガ型感光性組成物。

※【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、感光性平版印刷版、簡易校正印刷用ブルー、配線板、グラビア用銅エッチングレジスト、フラットディスプレイ製造に用いられるカラーフィルター用レジスト、LSI製造用フォトレジスト等を使用される、近赤外線領域に対して高感度なネガ型感光性組成物に関し、特に、半導体レーザーやYAGレーザー等による直接製版に好適なネガ型感光性組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】コンピュータ画像処理技術の進歩に伴い、デジタル画像情報から、銀塩マスクフィルムへの出力を行わずに、レーザー光あるいはサーマルヘッド等により、直接レジスト画像を形成する感光又は感熱ダイレクト製版システムが注目されている。特に、高出力の半導体レーザーやYAGレーザー等を用いる、高解像度の

レーザー感光ダイレクト製版システムは、小型化、製版作業時の環境光、及び版材コスト等の面から、その実現が強く望まれていた。

【0003】一方、従来より、レーザー感光又は感熱を利用した画像形成方法としては、昇華転写色素を利用し色材画像を形成する方法並びに平版印刷版を作製する方法等が知られており、後者においては、具体的に、例えば、ジアゾ化合物の架橋反応を利用し平版印刷版を作製する方法（例えば、特開昭50-15603号、特開昭52-151024号、特公昭60-12939号、特公昭61-21831号、特公平2-51732号、特公平3-34051号各公報、米国特許第3664737号明細書等参照。）、ニトロセルロースの分解反応を利用し平版印刷版を作製する方法（例えば、特開昭50-102401号、特開昭50-102403号各公報等参照。）等が知られている。

【0004】近年、化学増幅型のフォトレジストに長波長光線吸収色素を組み合わせた技術が散見されるようになった。例えば、特開平6-43633号公報には、特定のスクアリウム系色素に光酸発生剤及びバインダーを組み合わせた感光性材料が開示されており、また、これに類する技術として、特開平7-20629号公報には、赤外線吸収色素、潜伏性ブレンステッド酸、レゾール樹脂及びノボラック樹脂を含む感光性組成物層を半導体レーザー等により像状に露光し平版印刷版を作製する方法が、特開平7-271029号公報には、前記潜伏性ブレンステッド酸に代えスートリアジン系化合物を用いる方法が、更に、特開平9-43847号公報には、赤外線の照射により加熱して感光材の結晶性を変化させるレジスト材及びそれを利用したパターン形成方法が、それぞれ開示されている。

【0005】しかしながら、本発明者等の検討によれば、これら従来の技術は、露光後に加熱処理を要する感光性組成物においては、その処理条件によって得られる画像が必ずしも安定しておらず、又、露光後の加熱処理を要しない感光性組成物においては、露光部と非露光部とのコントラストが不十分で、その結果、非画像部が十分に除去されなかったり、画像部の残膜率が十分に保持されない等の、実用上の欠点を有していた。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前述の従来技術に鑑みてなされたものであって、近赤外線領域に対して、露光部と非露光部とのコントラストに優れ、画像部の残膜率が十分なネガ型感光性組成物を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、前記課題を解決すべく鋭意検討した結果、特定の近赤外線吸収色素を用いることにより前記目的が達成できることを見出し本発明を完成したものであって、即ち、本発明は、

フェノール性水酸基を有するアルカリ可溶性有機高分子物質及び近赤外線吸収能を有するシアニン系色素のアジド化物を含有してなるネガ型感光性組成物、を要旨とする。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明におけるフェノール性水酸基を有するアルカリ可溶性有機高分子物質としては、例えば、ノボラック樹脂、レゾール樹脂、ポリビニルフェノール樹脂、フェノール性水酸基を有するアクリル酸誘導体の共重合体等が挙げられ、中で、ノボラック樹脂、レゾール樹脂、又はポリビニルフェノール樹脂が好ましく、特に、ノボラック樹脂、又はポリビニルフェノール樹脂が好ましい。

【0009】ノボラック樹脂は、フェノール、*o*-クレゾール、*m*-クレゾール、*p*-クレゾール、2, 5-キシレノール、3, 5-キシレノール、*o*-エチルフェノール、*m*-エチルフェノール、*p*-エチルフェノール、プロピルフェノール、*n*-ブチルフェノール、*tert*-ブチルフェノール、1-ナフトール、2-ナフトール、レゾルシン、4, 4'-ビフェニルジオール、ビスフェノール-A、ビロガロール等のフェノール類の少なくとも1種を、酸性触媒下、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ベンズアルデヒド、フルフラール等のアルデヒド類（尚、ホルムアルデヒドに代えてパラホルムアルデヒドを、アセトアルデヒドに代えてパラアルデヒドを、用いてもよい。）、又は、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、の少なくとも1種と重縮合させた樹脂であって、中で、本発明においては、フェノール類としてのフェノール、*o*-クレゾール、*m*-クレゾール、*p*-クレゾール、2, 5-キシレノール、3, 5-キシレノール、レゾルシンと、アルデヒド類又はケトン類としてのホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒドとの重縮合体が好ましく、特に、*m*-クレゾール：*p*-クレゾール：2, 5-キシレノール：3, 5-キシレノール：レゾルシンの混合割合がモル比で40～100：0～50：0～20：0～20の混合フェノール類、又は、フェノール：*m*-クレゾール：*p*-クレゾールの混合割合がモル比で1～100：0～70：0～60の混合フェノール類と、ホルムアルデヒドとの重縮合体が好ましい。尚、本発明の感光性組成物が溶剤抑止剤を含む場合は、*m*-クレゾール：*p*-クレゾール：2, 5-キシレノール：3, 5-キシレノール：レゾルシンの混合割合がモル比で70～100：0～30：0～20：0～20の混合フェノール類、又は、フェノール：*m*-クレゾール：*p*-クレゾールの混合割合がモル比で10～100：0～60：0～40の混合フェノール類と、ホルムアルデヒドとの重縮合体が好ましい。

【0010】前記ノボラック樹脂は、ゲルパーミエーシ

ョンクロマトグラフィー測定によるポリスチレン換算の重量平均分子量 ( $M_w$ ) が、好ましくは1,000~15,000、特に好ましくは1,500~10,000のものが用いられる。

【0011】又、レゾール樹脂は、ノボラック樹脂の重縮合における酸触媒に代えてアルカリ触媒を用いる以外は同様にして重縮合させた樹脂であって、本発明においては、前記ノボラック樹脂における同様の、フェノール類及びその混合組成、及び、アルデヒド類又はケトン類が好ましく、又、同様の重量平均分子量 ( $M_w$ ) のものが好ましい。

【0012】又、ポリビニルフェノール樹脂は、*o*-ヒドロキシスチレン、*m*-ヒドロキシスチレン、*p*-ヒドロキシスチレン、2-(*o*-ヒドロキシフェニル)プロピレン、2-(*m*-ヒドロキシフェニル)プロピレン、2-(*p*-ヒドロキシフェニル)プロピレン等のヒドロキシスチレン類(尚、これらは、ベンゼン環に塩素、臭素、沃素、弗素等のハロゲン原子、あるいは炭素数1~4のアルキル基を置換基として有していてもよい。)の単独または2種以上を、ラジカル重合開始剤又はカチオン重合開始剤の存在下で重合させた樹脂であって、中で、本発明においては、ベンゼン環に炭素数1~4のアルキル基を置換基として有していてもよいヒドロキシスチレン類の重合体が好ましく、特に、無置換のベンゼン環のヒドロキシスチレン類の重合体が好ましい。

【0013】前記ポリビニルフェノール樹脂は、又、一部水素添加を行ったものでもよく、*tert*-ブトキシカルボニル基、ピラニル基、フリル基等で一部の水酸基を保護したものでもよい。また、重量平均分子量

( $M_w$ ) が、好ましくは1,000~100,000、特に好ましくは1,500~50,000のものが用い

られる。

【0014】ノボラック樹脂、レゾール樹脂、及びポリビニルフェノール樹脂の分子量が、前記範囲よりよりも小さいとレジストとしての十分な塗膜が得られず、前記範囲よりも大きいとアルカリ現像液に対する溶解性が小さくなり、非露光部分の抜けが不十分となってレジストのパターンが得られにくくなる傾向となる。

【0015】又、本発明における近赤外線吸収能を有するシアニン系色素のアジド化物としては、窒素原子、酸素原子、又は硫黄原子等を含む複素環等がポリメチン(−CH=)で結合された、広義の所謂シアニン系色素のアジド化物を言い、例えば、キノリン系(所謂、シアニン系)、インドール系(所謂、インドシアニン系)、ベンゾチアゾール系(所謂、チオシアニン系)、イミノシクロヘキサジエン系(所謂、ポリメチン系)、ビリリウム系、チアビリリウム系、スクアリリウム系、クロコニウム系、アズレニウム系等の各種色素のアジド化物が挙げられ、中で、キノリン系、インドール系、ベンゾチアゾール系、イミノシクロヘキサジエン系、ビリリウム系、又はチアビリリウム系のアジド化物が好ましい。

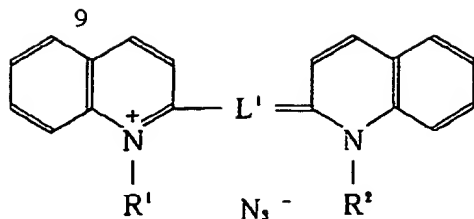
【0016】尚、これらシアニン系色素のアジド化物は、例えば、WO88/03667号公報等に記載の公知の方法により、 $Cl^-$ 、 $Br^-$ 、 $I^-$ 、 $ClO_4^-$ 、 $BF_4^-$ 等の対アニオンを有するシアニン系色素をアジド化ナトリウムと反応させることにより得られる。

【0017】本発明においては、前記シアニン系色素の中で、キノリン系色素としては、特に、下記一般式(Ia)、(Ib)、又は(Ic)で表されるものが好ましい。

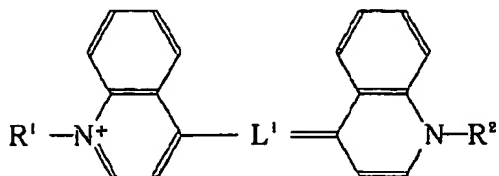
【0018】

【化5】

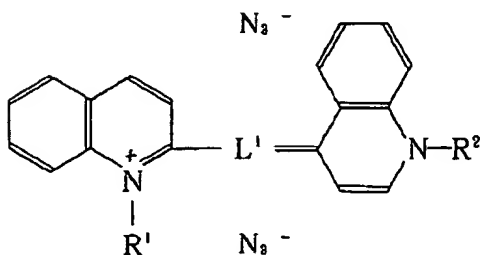
(6)



(1a)



(1b)



(1c)

〔式(1a)、(1b)、及び(1c)中、 $R^1$  及び $R^2$  は各々独立して、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアルケニル基、置換基を有していてもよいアルキニル基、又は置換基を有していてもよいフェニル基を示し、 $L^1$  は置換基を有していてもよいトリ、ペンタ、又はヘプタメチン基を示し、該ペンタ又はヘプタメチン基上の2つの置換基が互いに連結して炭素数5〜7のシクロアルケン環を形成していてもよく、キノリン環は置換基を有していてもよく、その場合、隣接する2つの置換基が互いに連結して縮合ベンゼン環を形成していてもよい。〕

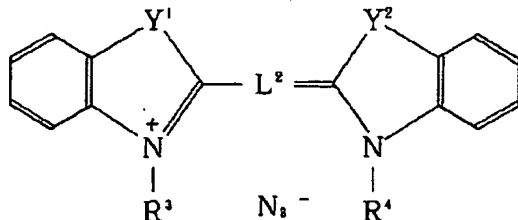
【0019】ここで、式(1a)、(1b)、及び(1c)中の $R^1$  \*

\*及び $R^2$  における置換基としては、アルコキシ基、フェノキシ基、ヒドロキシ基、又はフェニル基等が挙げられ、 $L^1$  における置換基としては、アルキル基、アミノ基、又はハロゲン原子等が挙げられ、キノリン環における置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、ニトロ基、又はハロゲン原子等が挙げられる。

【0020】又、インドール系、及びベンゾチアゾール系色素としては、特に、下記一般式(II)で表されるものが好ましい。

【0021】

【化6】



(II)

【0022】〔式(II)中、 $Y^1$  及び $Y^2$  は各々独立して、ジアルキルメチレン基又は硫黄原子を示し、 $R^3$  及び $R^4$  は各々独立して、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアルケニル基、置換基を有していてもよいアルキニル基、又は置換基を有していてもよいフェニル基を示し、 $L^2$  は置換基を有していてもよいトリ、ペンタ、又はヘプタメチン基を示し、該ペンタ又はヘプタメチン基上の2つの置換基が互いに連結して炭素数5〜7のシクロアルケン環を形成していてもよく、縮合ベンゼン環は置換基を有していてもよく、その場合、隣接する2つの置換基が互いに連結して※50

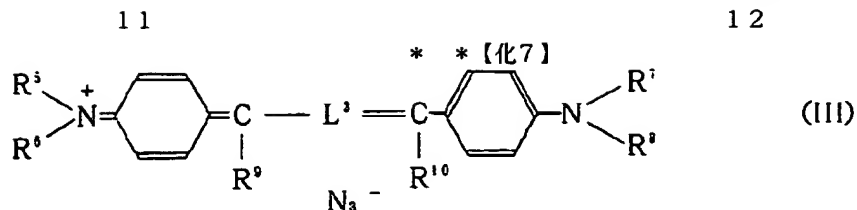
40※縮合ベンゼン環を形成していてもよい。〕

【0023】ここで、式(II)中の $R^3$  及び $R^4$  における置換基としては、アルコキシ基、フェノキシ基、ヒドロキシ基、又はフェニル基等が挙げられ、 $L^2$  における置換基としては、アルキル基、アミノ基、又はハロゲン原子等が挙げられ、ベンゼン環における置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、ニトロ基、又はハロゲン原子等が挙げられる。

【0024】又、イミノシクロヘキサジエン系色素としては、特に、下記一般式(III)で表されるものが好ましい。



【0025】



【0026】〔式(III)中、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、及びR<sup>8</sup>は各々独立して、アルキル基を示し、R<sup>9</sup>及びR<sup>10</sup>は各々独立して、置換基を有していてもよいアリール基、フリル基、又はチエニル基を示し、L<sup>3</sup>は置換基を有していてもよいモノ、トリ、又はペンタメチン基を示し、該トリ又はペンタメチン基上の2つの置換基が互いに連結して炭素数5〜7のシクロアルケン環を形成していてもよい。〕

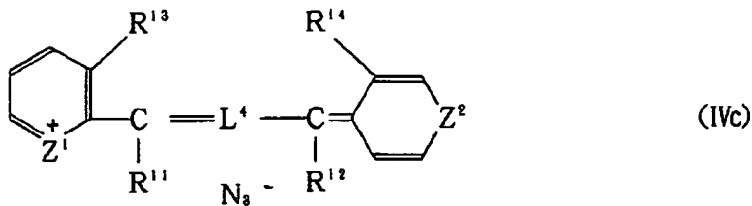
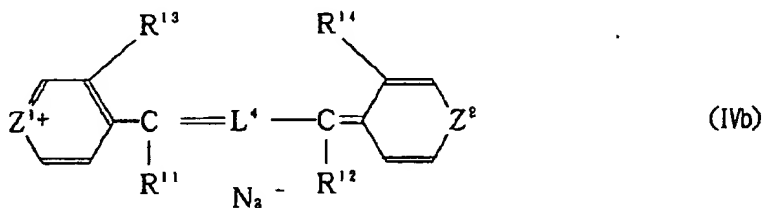
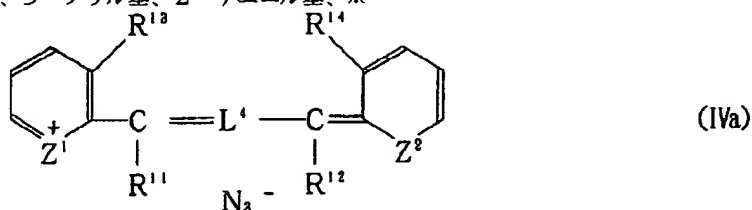
【0027】ここで、式(III)中のR<sup>9</sup>及びR<sup>10</sup>として具体的には、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、2-フリル基、3-フリル基、3-チエニル基、※

※3-チエニル基等が挙げられ、それらの置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、ジアルキルアミノ基、ヒドロキシ基、又はハロゲン原子等が挙げられ、L<sup>3</sup>における置換基としては、アルキル基、アミノ基、又はハロゲン原子等が挙げられる。

【0028】又、ビリリウム系、及びチアビリリウム系色素としては、特に、下記一般式(IVa)、(IVb)、又は(IVc)で表されるものが好ましい。

【0029】

【化8】



【0030】〔式(IVa)、(IVb)、及び(IVc)中、Y<sup>3</sup>及びY<sup>4</sup>は各々独立して、酸素原子又は硫黄原子を示し、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>、及びR<sup>14</sup>は各々独立して、水素原子又はアルキル基、又は、R<sup>11</sup>とR<sup>13</sup>、及びR<sup>12</sup>とR<sup>14</sup>が互いに連結して炭素数5又は6のシクロアルケン環を形成していてもよく、L<sup>4</sup>は置換基を有していてもよいモノ、トリ、又はペンタメチン基を示し、該トリ又はペンタメチン基上の2つの置換基が互いに連結して炭素数5〜7のシクロアルケン環を形成していてもよく、ビリリウム環及びチアビリリウム環は置換基を有していてもよく、その場合、隣接する2つの置換基が互いに連結★50

40★して縮合ベンゼン環を形成していてもよい。〕

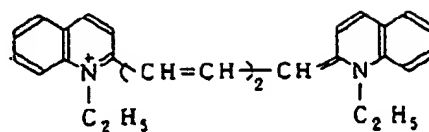
【0031】ここで、式(IVa)、(IVb)、及び(IVc)のL<sup>4</sup>における置換基としては、アルキル基、アミノ基、又はハロゲン原子等が挙げられ、ビリリウム環及びチアビリリウム環における置換基としては、フェニル基、ナフチル基等のアリール基等が挙げられる。

【0032】以上、前記一般式(Ia〜c)で表されるキノリン系色素、前記一般式(II)で表されるインドール系又はベンゾチアゾール系色素、前記一般式(III)で表されるイミノシクロヘキサジエン系色素、及び前記一般式(I Va〜c)で表されるビリリウム系又はチアビリリウム系色

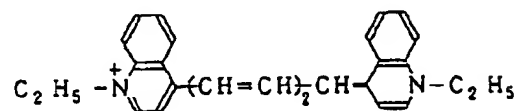
素の各アジド化物の具体例を以下に示す。尚、対アニオンはすべて  $\text{N}_3^-$  であり、その記載は省略した。 \* 【0033】

\* 【化9】

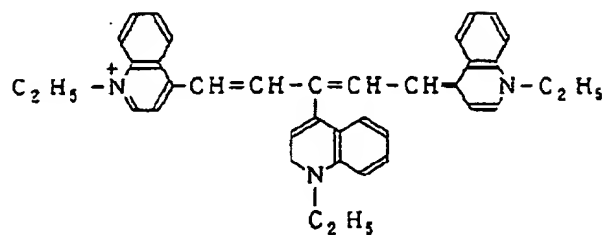
(I - 1)



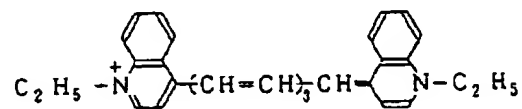
(I - 2)



(I - 3)



(I - 4)



【0034】

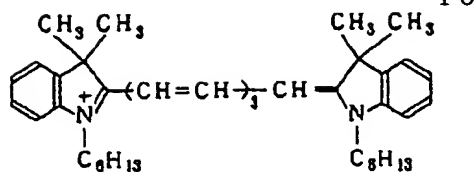
※ ※【化10】

(9)

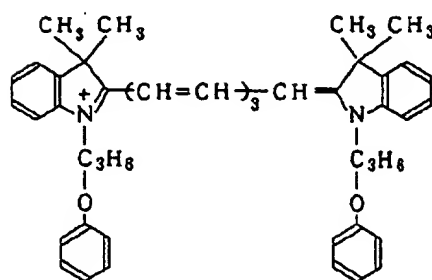
特開平11-174672

15

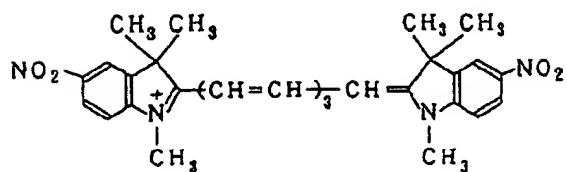
(11-1)



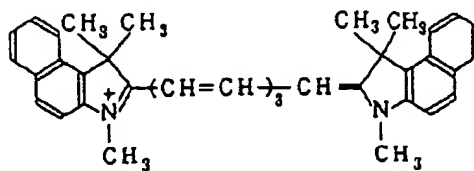
(11-2)



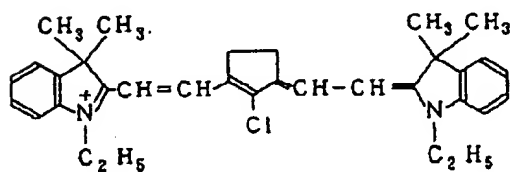
(11-3)



(11-4)



(11-5)

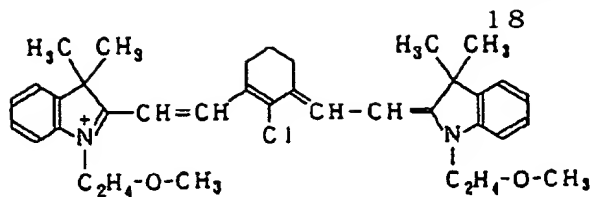


【0035】

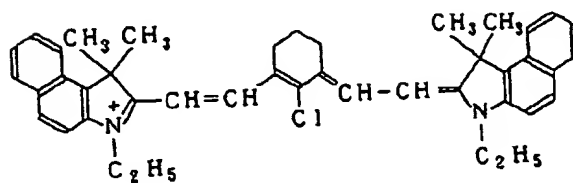
\* \* 【化11】

17

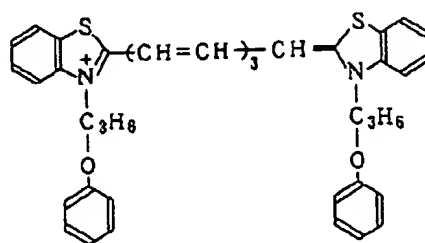
(II-6)



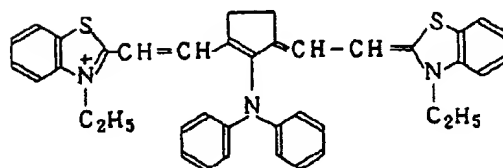
(II-7)



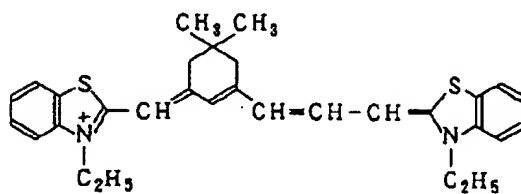
(II-8)



(II-9)

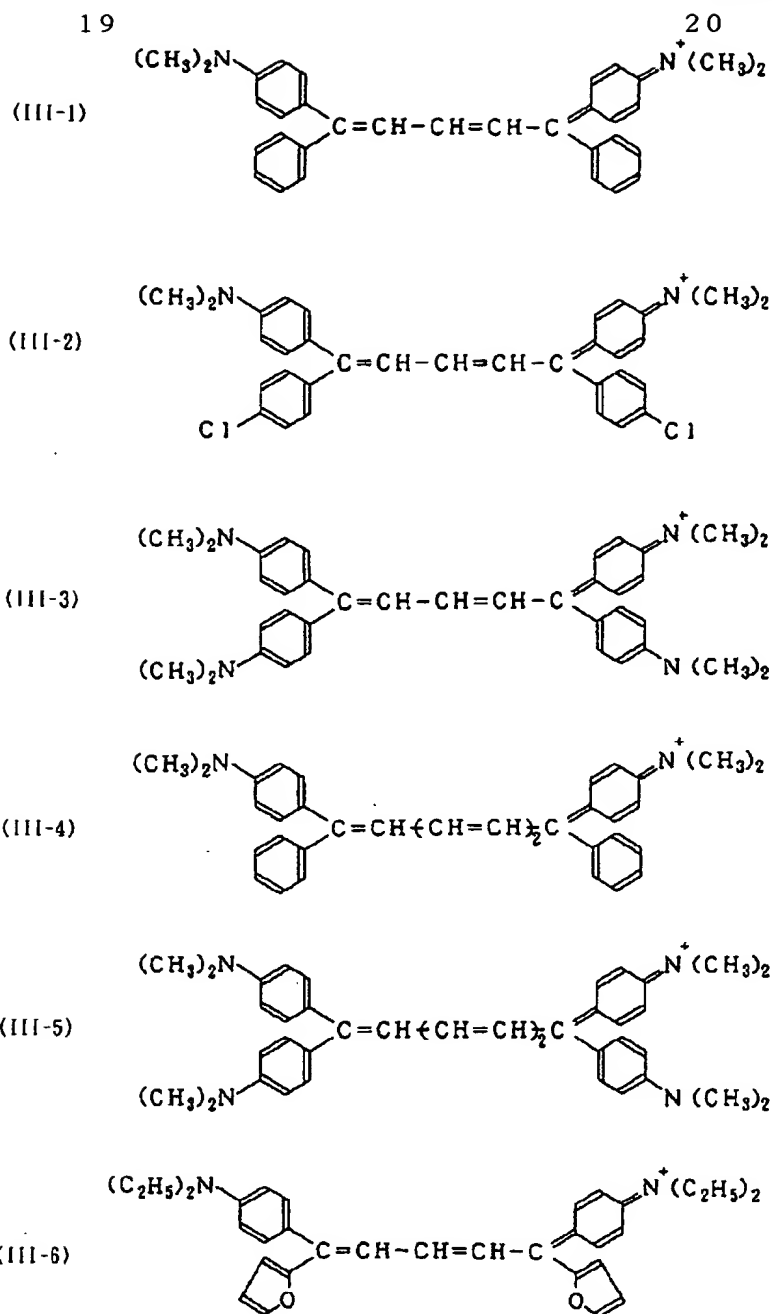


(II-10)



【0036】

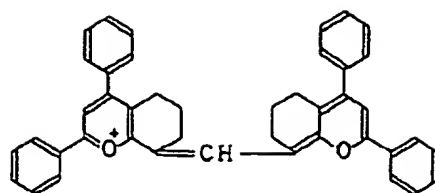
\* \* 【化12】



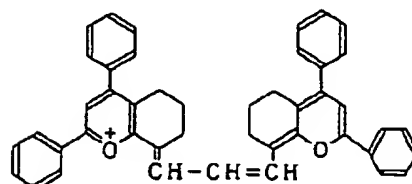
21

22

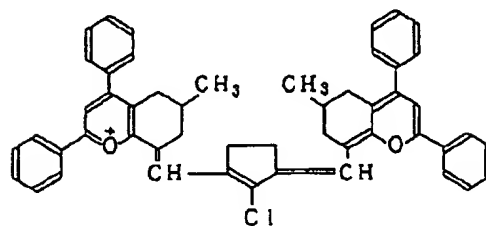
(IV-1)



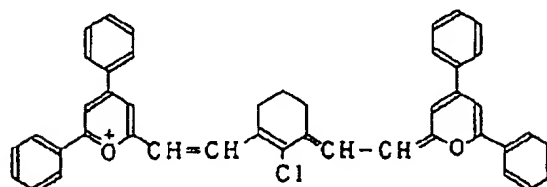
(IV-2)



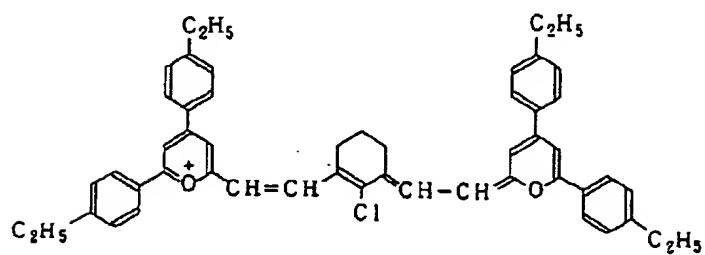
(IV-3)



(IV-4)



(IV-5)

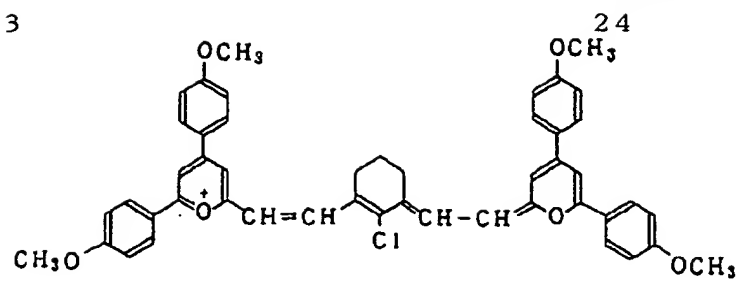


【0038】

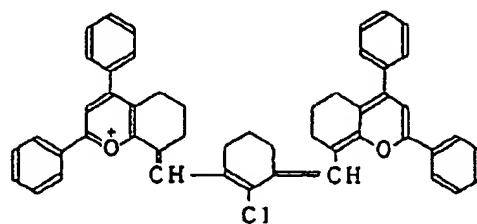
\* \* 【化14】

23

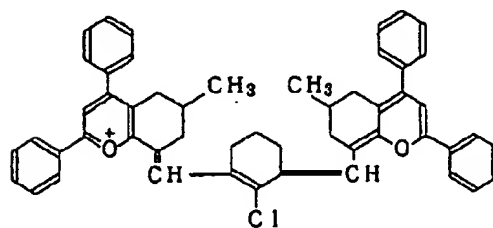
(IV- 6)



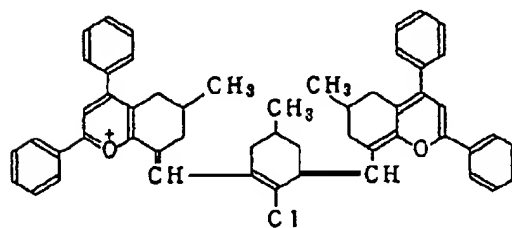
(IV- 7)



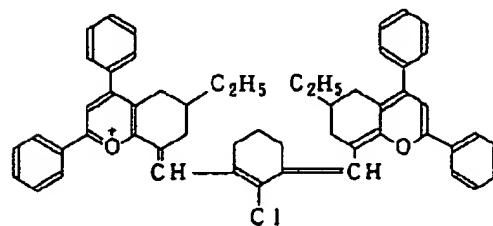
(IV- 8)



(IV- 9)



(IV-10)



【0039】

\* \* 【化15】

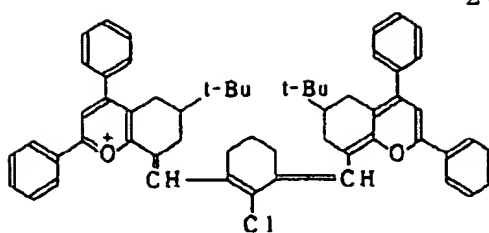
(14)

特開平11-174672

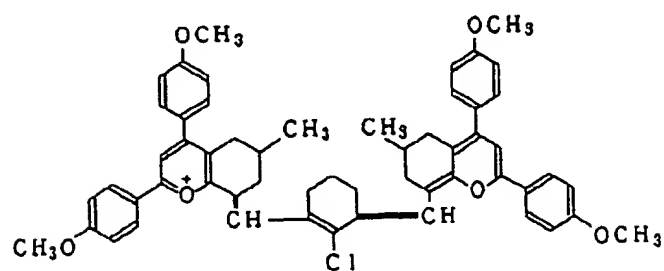
25

26

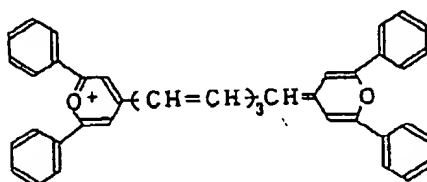
(IV-11)



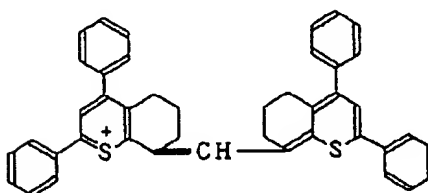
(IV-12)



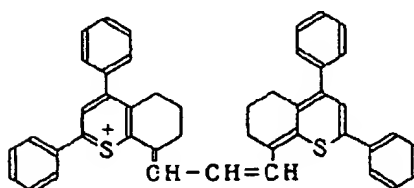
(IV-13)



(IV-14)



(IV-15)



【0040】

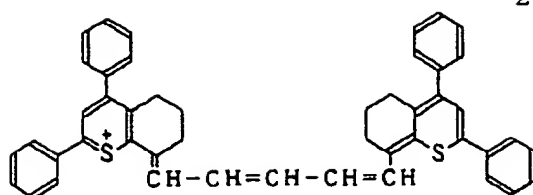
\* \* 【化16】



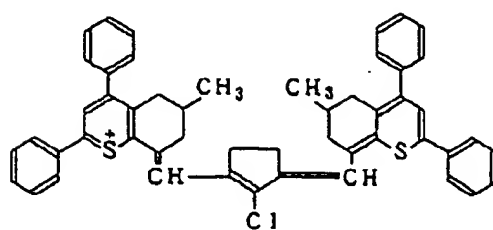
27

28

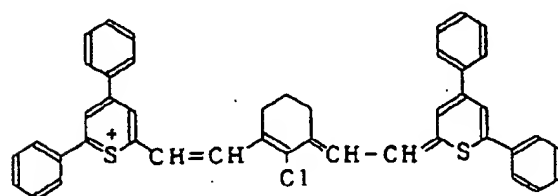
(IV-16)



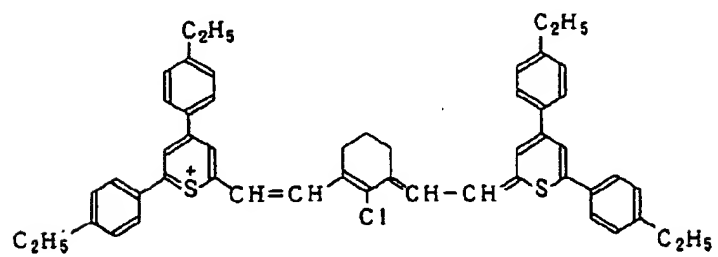
(IV-17)



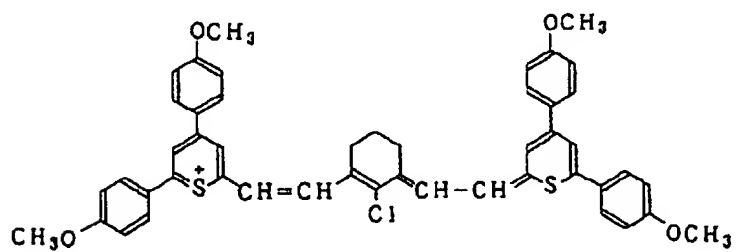
(IV-18)



(IV-19)



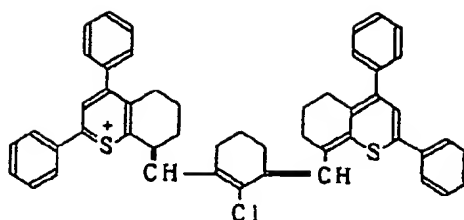
(IV-20)



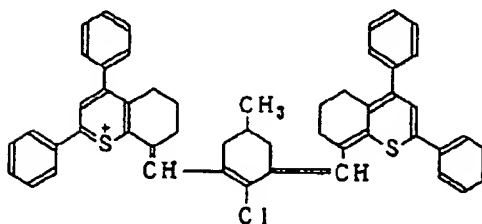
【0041】

\* 40 \* 【化17】

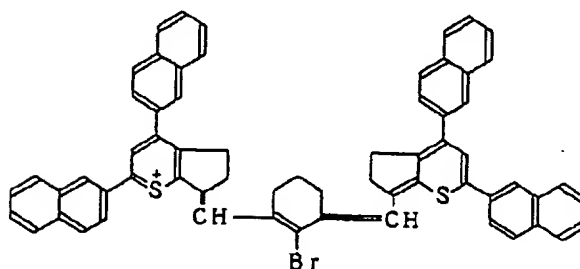
(IV-21)



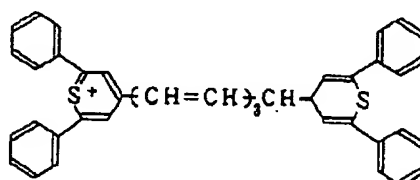
(IV-22)



(IV-23)



(IV-24)



【0042】本発明のネガ型感光性組成物における前記アルカリ可溶性有機高分子物質の含有割合は、2～98重量%であるのが好ましく、5～95重量%であるのが特に好ましく、10～90重量%であるのが更に好ましい。又、前記シアニン系色素のアジド化物の含有割合は、1～70重量%であるのが好ましく、3～60重量%であるのが特に好ましく、5～50重量%であるのが更に好ましい。

【0043】尚、本発明のネガ型感光性組成物には、前記アルカリ可溶性有機高分子物質と前記シアニン系色素のアジド化物の他に、必要に応じて、例えば、ピクトリアビュアブルー(42595)、オーラミンO(41000)、カチロンブリリアントフラビン(ベシック13)、ローダミン6GCP(45160)、ローダミンB(45170)、サフラニンOK70:100(50240)、エリオグラウシンX(42080)、ファーストブラックHB(26150)、No. 120/リオノールイエロー(21090)、リオノールイエローG\*50

\*RO(21090)、シムラーファーストイエロー8GF(21105)、ベンジジンイエロー4T-564D(21095)、シムラーファーストレッド4015(12355)、リオノールレッドB4401(15850)、ファーストゲンブルーTGR-L(74160)、リオノールブルーSM(26150)等の顔料又は染料等の着色剤が含有されていてもよい。尚、ここで、前記の括弧内の数字はカラーインデックス(C.I.)を意味する。本発明のネガ型感光性組成物における前記着色剤の含有割合は、0～50重量%であるのが好ましく、2～30重量%であるのが特に好ましい。

【0044】本発明のネガ型感光性組成物には、前記成分以外に、例えば、塗布性改良剤、現像性改良剤、密着性改良剤、感度改良剤、感脂化剤等の通常用いられる各種の添加剤が更に10重量%以下、好ましくは0.1～5重量%の範囲で含有されていてもよい。

【0045】本発明の前記ネガ型感光性組成物は、通常、前記各成分を適当な溶媒に溶解した溶液として支持

体表面に塗布した後、加熱、乾燥することにより、支持体表面に感光性組成物層が形成された感光性平版印刷版とされる。

【0046】ここで、その溶媒としては、使用成分に対して十分な溶解度を持ち、良好な塗膜性を与えるものであれば特に制限はないが、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート等のセロソルブ系溶媒、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールジメチルエーテル等のプロピレングリコール系溶媒、酢酸ブチル、酢酸アミル、酪酸エチル、酪酸ブチル、ジエチルオキサレート、ビルビン酸エチル、エチル-2-ヒドロキシブチレート、エチルアセトアセテート、乳酸メチル、乳酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル等のエステル系溶媒、ヘプタノール、ヘキサノール、ジアセトンアルコール、フルフリルアルコール等のアルコール系溶媒、シクロヘキサノン、メチルアミルケトン等のケトン系溶媒、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等の高極性溶媒、あるいはこれらの混合溶媒、更にはこれらに芳香族炭化水素を添加したもの等が挙げられる。溶媒の使用割合は、感光性組成物の総量に対して、通常、重量比で1~20倍程度の範囲である。

【0047】又、その塗布方法としては、従来公知の方法、例えば、回転塗布、ワイヤーバー塗布、ディップ塗布、エアナイフ塗布、ロール塗布、ブレード塗布、及びカーテン塗布等を用いることができる。塗布量は用途により異なるが、乾燥膜厚として、通常、0.3~7 $\mu$ m、好ましくは0.5~5 $\mu$ m、特に好ましくは1~3 $\mu$ mの範囲とする。尚、乾燥温度としては、通常、20~170℃、好ましくは30~150℃の範囲が採られる。

【0048】又、その支持体としては、アルミニウム、亜鉛、銅、銅等の金属板、アルミニウム、亜鉛、銅、鉄、クロム、ニッケル等をメッキ又は蒸着した金属板、紙、樹脂を塗布した紙、アルミニウム等の金属箔を貼着した紙、プラスチックフィルム、親水化処理したプラスチックフィルム、及びガラス板等が挙げられる。中で、好ましいのはアルミニウム板であり、塩酸又は硝酸溶液中での電解エッチング又はブラシ研磨による砂目立て処理、硫酸溶液中での陽極酸化処理、及び必要に応じて封孔処理等の表面処理が施されたアルミニウム板がより好ましい。又、支持体表面の粗さとしては、JIS B0601に規定される平均粗さ $R_a$ で、通常、0.3~1.0 $\mu$ m、好ましくは0.4~0.8 $\mu$ m程度とする。

【0049】本発明のネガ型感光性組成物を画像露光する光源としては、キセノンランプ、高圧水銀灯、低圧水銀灯、ハロゲンランプ、メタルハライドランプ等のランプ光源、HeNeレーザー、アルゴンイオンレーザー、YAGレーザー、HeCdレーザー、半導体レーザー、ルビーレーザー等のレーザー光源が挙げられるが、特に、光を吸収して発生した熱により画像形成させる場合には、650~1300nmの近赤外レーザー光線を発生する光源が好ましく、例えば、ルビーレーザー、YAGレーザー、半導体レーザー、LED等の固体レーザーを挙げることができ、特に、小型で長寿命な半導体レーザーやYAGレーザーが好ましい。これらの光源により、通常、走査露光した後、現像液にて現像し画像が形成される。

【0050】尚、レーザー光源は、通常、レンズにより集光された高強度の光線（ビーム）として感光性組成物層表面を走査するが、それに感応する本発明のネガ型感光性組成物の感度特性（ $\text{mJ}/\text{cm}^2$ ）は受光するレーザービームの光強度（ $\text{mJ}/\text{s} \cdot \text{cm}^2$ ）に依存することがある。ここで、レーザービームの光強度は、光パワーメーターにより測定したレーザービームの単位時間当たりのエネルギー量（ $\text{mJ}/\text{s}$ ）を感光性組成物層表面におけるレーザービームの照射面積（ $\text{cm}^2$ ）で除することにより求めることができる。レーザービームの照射面積は、通常、レーザーピーク強度の $1/e^2$ 強度を超える部分の面積で定義されるが、簡易的には相反則を示す感光性組成物を感光させて測定することもできる。本発明において、光源の光強度としては、 $2.0 \times 10^6 \text{ mJ}/\text{s} \cdot \text{cm}^2$ 以上とすることが好ましく、 $1.0 \times 10^7 \text{ mJ}/\text{s} \cdot \text{cm}^2$ 以上とすることが特に好ましい。光強度が前記範囲であれば、本発明のネガ型感光性組成物の感度特性が向上し、走査露光時間を短くすることができ実用的に大きな利点となる。

【0051】本発明のネガ型感光性組成物の現像に用いる現像液としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、メタ珪酸ナトリウム、メタ珪酸カリウム、第二燐酸ナトリウム、第三燐酸ナトリウム等のアルカリ金属塩の0.1~20重量%程度の水溶液からなるアルカリ現像液が好ましい。なお、現像液には、必要に応じてアニオン界面活性剤、両性界面活性剤等や、アルコール等の有機溶媒を加えることができる。

【0052】本発明のネガ型感光性組成物は、組成物中のシアニン系色素のアジド化物が、露光により近赤外線を吸収してナイトレン（ $\text{R}-\text{N}:$ ）となり、それがアルカリ可溶性有機高分子物質に付加反応して該高分子物質の架橋反応を起こさしめ、アルカリ現像液に対して不溶化する機能が発現するものと思われる。

【0053】

【実施例】以下、本発明を実施例によりさらに具体的に

説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

#### 実施例1

厚さ100 $\mu$ mのポリエチレンテレフタレートフィルム支持体表面に、フェノール：m-クレゾール：p-クレゾールの混合割合がモル比で20：50：30の混合フェノール類と、ホルムアルデヒドとの重縮合体からなるノボラック樹脂60重量部と、前記具体例(II-6)で示したインドール系色素のアジド化物40重量部とをシクロヘキサノン900重量部に溶解した塗布液をワイヤーバーを用いて塗布し、90℃で2分間乾燥させることにより、乾燥膜厚が1 $\mu$ mのネガ型感光性組成物層を有するネガ型感光性試料を作製した。

【0054】得られた感光性試料につき、780nm、30mWの半導体レーザー（日立製作所製、「HL7852G」）のレーザー光線を15 $\mu$ mに集光させたレーザー光スポットを用いて、走査速度10cm/sにて走査露光を行った後、珪酸ナトリウム0.5重量%、アニオン製界面活性剤（花王社製、「ベレックスNBL」）1重量%、エタノール3重量%を含有する水溶液を用いて現像した。その結果、ポリエチレンテレフタレートフィルム支持体表面に幅15 $\mu$ mの細線のネガ画像が得ら

れた。

#### 【0055】実施例2

前記具体例(II-7)で示したインドール系色素のアジド化物を用い、830nm、30mWの半導体レーザー（日立製作所製、「HL8325G」）を用いた他は、実施例1と同様にして、ネガ型感光性試料を作製し、走査露光し、現像した。その結果、ポリエチレンテレフタレートフィルム支持体表面に幅15 $\mu$ mの細線のネガ画像が得られた。

#### 10 【0056】比較例1

前記具体例(II-6)で示したインドール系色素のアジド化物において、対アニオンがBF<sub>4</sub><sup>-</sup>の未アジド化物を用いた他は、実施例1と同様にして、ネガ型感光性試料を作製し、走査露光し、現像した。その結果、走査露光部分がアグレーション除去され、ポリエチレンテレフタレートフィルム支持体表面にはネガ画像が得られなかった。

#### 【0057】

【発明の効果】本発明によれば、近赤外線領域に対して、露光部と非露光部とのコントラストに優れ、画像部の残膜率が十分なネガ型感光性組成物を提供することができる。